

0719582-1

На правах рукописи

ЮСУПОВА ГУЛЬШАТ ГУМАРОВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА АДДУКТОВ [60]ФУЛЛЕРЕНА
С ОРГАНИЧЕСКИМИ АЗИДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ**

02.00.03-Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2000

Работа выполнена в лаборатории металлоорганического синтеза Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научные руководители:

доктор химических наук,
член- корреспондент РАН
Синяшин О.Г.
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Романова И.П.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Антипин И.С.
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Бредихина З.А.

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова РАН

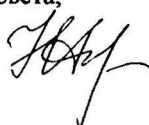
Защита состоится «22» декабря 2000 года в 14 часов на заседании специализированного диссертационного Совета К 053.29.02 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, НИХИ им. А.М.Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу; 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан «22» декабря 2000 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947709

Федотова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фуллерены, являясь новой аллотропной формой углерода, проявляют необычные оптические, механические и электронные свойства. Это сделало их объектами интенсивного изучения с целью создания систем искусственного фотосинтеза, фото- и токопроводящих материалов. Исследования в этой области базируются на получении донорно - акцепторных диад, в которых фуллерен выступает в качестве электроноакцептора. При синтезе диад такого типа возникают проблемы, связанные с низкой растворимостью исходных фуллеренов. Данную проблему можно решить путем введения в молекулу фуллерена гидрофильных органических фрагментов. Однако, функционализация фуллеренов, как правило, приводит к снижению сродства к электрону фуллереновой сферы. В связи с этим, синтез хорошо растворимых в органических растворителях производных фуллерена с электроноакцепторными органическими фрагментами является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является изучение реакции присоединения к [60]фуллерену азидов, содержащих электроноакцепторные органические фрагменты (фосфорилированные и изоциануратозамещенные азиды), синтез всех теоретически возможных в данном типе реакций производных фуллерена и установление зависимости строения продуктов от структуры азидов и условий проведения реакций, их термической и гидролитической устойчивости, а также изучение взаимного внутримолекулярного электронного влияния органического и фуллеренового фрагментов. Выбор реакций фуллерена с азидами в качестве способа присоединения к фуллерену органического фрагмента обусловлен наиболее широким набором получаемых в результате структур, но, самое главное, возможностью получения азагомофуллеренов, близость строения которых к строению исходного фуллерена обуславливает сохранение характерных для этого класса соединений свойств.

Научная новизна работы. Установлено, что реакция [60]фуллерена с азидом дифенилфосфоновой кислоты проходит иначе, чем с известными в литературе алкил-, арилазидами и азидоформиатами. В отличие от последних, на строение фосфорилированных продуктов реакций влияет природа растворителя, температура и присутствие в реакционной смеси протонодонорных реагентов. В результате реакции C_{60} с фосфорилированным азидом образуются как соединения ожидаемой структуры - N-(дифенилфосфорил)-азириди-но[1,2][60]фуллерен, так и соединения, ранее в данном типе реакций не наблюдавшиеся - 1-гидрокси-2[N-(дифенилфосфо-рил)][60]фуллерен и продукт частичного гидролиза бисаддукта фосфорилированного азиды и фуллерена.

Строение продуктов реакций [60]фуллерена с изоциануратозамещенными азидами зависит от структуры последних и температуры проведения процессов.

В случае слабоакцепторных аллильных заместителей в 1,3-положении изоциануратного гетероцикла азида реализуется механизм [3+2]циклоприсоединения диполярофила к фуллерену. В случае же цианэтильных заместителей в 1,3-положении изоциануратного гетероцикла реакция проходит через стадию образования нитренов, реагирующих с фуллереном уже по механизму [2+1]циклоприсоединения. Ранее считалось, что итогом реакций [3+2]циклоприсоединения азидов к C_{60} являются азагомо[60]фуллерены. На примере изоциануратозамещенных азидов впервые показано, что конечными продуктами при реализации данного механизма могут быть и азиридино[1,2][60]фуллерены.

Впервые выделены моноаддукты C_{60} по закрытой связи между пяти и шестичленными циклами сферы - азиридино[1,6][60]фуллерены, и экспериментально доказано, что образование азагомо[60]фуллеренов проходит через стадию образования азиридино[1,6][60]фуллеренов.

Впервые установлено, что термический распад индивидуальных триазилино[1,2][60]фуллеренов, в отличие от литературных данных, может приводить сразу к образованию азиридино[1,2][60]фуллеренов, минуя стадии образования азиридино[1,6][60]фуллеренов и азагомо[60]фуллеренов.

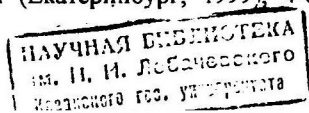
Присоединение к сфере фуллерена электроноакцепторных и изоциануратных фрагментов позволяет получать хорошо растворимые в органических растворителях производные фуллерена, сродство к электрону которых либо соизмеримо со сродством к электрону индивидуального C_{60} , либо выше.

Синтезирован первый представитель азагомо[60]фуллеренов, электрохимическое восстановление которого проходило легче, чем восстановление C_{60} . На примере данной молекулы впервые реализован новый способ увеличения сродства к электрону фуллереновой сферы за счет внутримолекулярного взаимодействия между разнополярными фрагментами молекулы.

Практическая значимость работы. Полученные результаты вносят вклад в развитие химии фуллеренов. Проведенное исследование расширяет представление о причинах образования в ходе реакций органических азидов с C_{60} продуктов различного строения, что может служить основой регулирования процессов с целью синтеза соединений с заранее заданной структурой и свойствами. Выбранная методология исследования позволила получить ранее только теоретически предполагавшиеся производные фуллеренов и сконструировать структуру с большим сродством к электрону, чем исходного C_{60} .

Апробация работы.

Материалы диссертации были представлены на симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений (Санкт-Петербург, 1998), пятой международной конференции по химии гетероатомных соединений. (Ontario, Canada, 1998), XIV международной конференции по химии соединений фосфора (Cincinnati, Ohio USA, 1998), молодежной научной школе по органической химии (Екатеринбург, 1999), 4-ом международном



семинаре «Фуллерены и атомные кластеры», (Россия, Санкт-Петербург, 1999), III Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» (Казань, 2000), на итоговых конференциях Казанского научного центра РАН (Казань, 1997-1999г.г.).

Публикации. По материалам диссертации имеется 11 публикаций, в том числе 4 статьи в российских и международных изданиях, 1 статья в сборнике и тезисы 6 докладов на российской и международной конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 127 страницах, содержит 15 таблиц, 5 рисунков. Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (147 наименований).

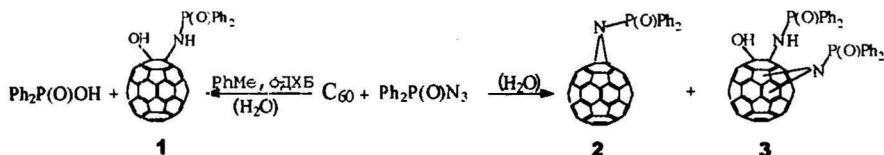
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Циклоприсоединение к [60]фуллерену фосфорилированных азидов

Ранее о возможности взаимодействия фосфорилированных азидов с C_{60} указывалась только в патенте Германии (DE №4427489, 1996), посвященной созданию оптоэлектронных материалов, однако строение продуктов не было установлено.

Реакция азида дифенилфосфиновой кислоты с C_{60} в о-ДХБ и толуоле осуществлялась только при температурах кипения растворителей. В результате реакции наблюдалось образование дифенилфосфиновой кислоты и продукта 1-1-гидрокси-2[N-(дифенилфосфорил)амино[60]фуллерена. При этом кислота оставалась в растворе, а производное фуллерена выпадало в осадок. Продукт 1 был охарактеризован методом ИК-спектроскопии, а состав подтвержден данными элементного анализа и масс-спектрометрии.

Смешение C_{60} с азидом дифенилфосфиновой кислоты в ТГФ уже при комнатной температуре приводило к образованию осадка, являющегося по данным метода масс-спектрометрии смесью N-дифенилфосфорилиазириди-но[1,2][60]фуллерена 2 и бисаддукта 3.



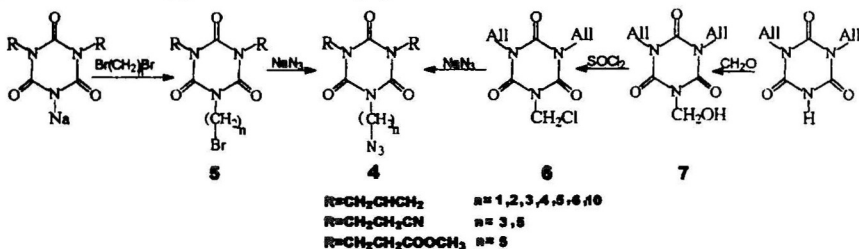
Ранее в реакциях фуллерена с органическими азидами соединения, аналогичные аддуктам 1 и 3, получены не были. По-видимому, образование продуктов 1 и 3 связано с присутствием в растворителях следовых количеств воды, о чем

свидетельствует выделение дифенилфосфиновой кислоты, образование которой возможно только в результате частичного гидролиза исходного азида. Кроме того, имеются все основания полагать, что на строение продуктов реакции фосфорилированного азида с фуллереном оказывают влияние условия проведения процесса. Для известных в литературе реакций C_{60} с органическими азидами подобной зависимости не наблюдалась. Выделенные продукты 1 и 3 плохо растворялись в органических растворителях, что не позволило исследовать влияние фосфорного фрагмента на изменение электроноакцепторных свойств фуллереновой сферы. Поэтому в реакцию с C_{60} нами были введены изотиоциануратозамещенные азиды, в которых наличие сильнополяризованных карбонильных групп придает молекуле акцепторные свойства.

2. Исоиануратозамещенные производные [60]фуллереиа

2.1. Синтез изоциануратозамещенных азидов.

Азиды 4 были синтезированы путем нагревания соответствующих 1,3-дизамещенных-5-(ω-галогеналкил)-1,3,5-триазин-2,4,6-(1Н, 3Н, 5Н)-трионов с азидом натрия в растворе безводного ацетона при температуре кипения растворителя в течение 6-8 ч. Целевые продукты выделялись в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии. Исходные соединения 5 были получены по аналогии с известными в литературе 1,3-диаллил-5-алкилизотиоциануратами путем взаимодействия мононатриевых солей 1,3-диаллил-, 1,3-ди-(2'-цианэтил)- и 1,3-ди(2'-карбометоксиэтил)изотиоциануровых кислот с избытком соответствующих дибромоалканов. Соединение 6 синтезировано путем хлорирования 1,3-диаллил-5-гидроксиметил-1,3,5-триазин-2,4,6-(1Н,3Н,5Н)триона (7) хлористым тионилом. Соединение 7 с хорошим выходом образуется в реакции оксиметилирования 1,3-диаллил-5-изотиоциануровой кислоты формальдегидом.



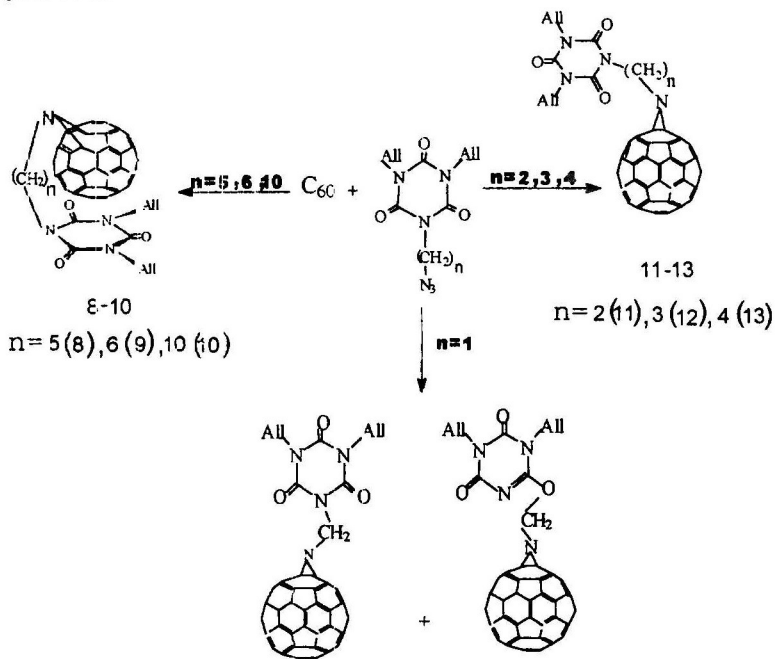
Все изоциануратозамещенные азиды 4 оказались устойчивыми к влаге воздуха. Диаллилзамещенные азиды при хранении и нагревании в кипящем растворе о-дихлорбензола склонны к полимеризации или димеризации, в то время как их цианэтил- и карбометоксиэтилзамещенные аналоги устойчивы на свету, но полимеризуются в растворе при высокой температуре. Для всех полученных азидов не наблюдалось образование продуктов внутри- или

межмолекулярного взаимодействия азидогруппы с $C=C$ или $C\equiv N$ связями заместителей в изоциануратном гетероцикле как при хранении в твердом состоянии на свету, так и при нагревании в растворе.

2.2. Циклоприсоединение изоциануратазамещенных азидов к [60]фуллерену.

Реакции изоциануратазамещенных азидов с фуллереном C_{60} проводились в растворе о-дихлорбензола при 180, 100 и 50°C. Целевые продукты и непрореагировавший фуллерен (10-15% от исходного количества) разделялись методом колоночной хроматографии.

В результате реакции [60]фуллерена с диаллилизациануратоалкилазидами при 180°C в качестве основных продуктов были выделены индивидуальные моноаддукты двух структур. Строение моноаддуктов устанавливалось комплексом физико-химических методов: ЯМР 1H , ^{13}C , ИК и УФ-спектроскопией.

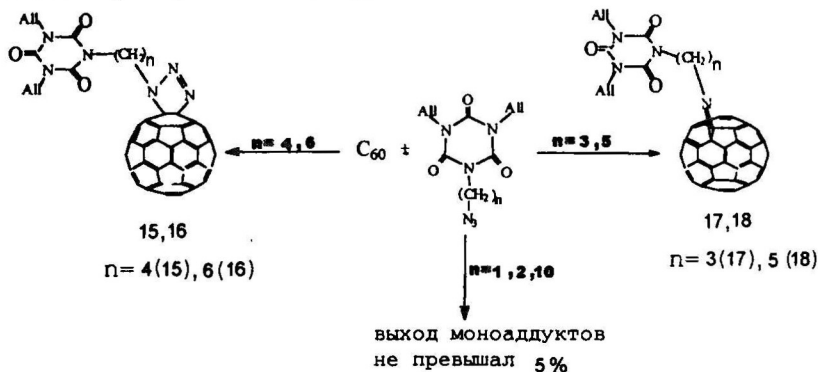


При числе метиленовых групп (n) между изоциануратным фрагментом и азидогруппой равным 5 и 10 образуются индивидуальные моноаддукты азагомо[60]фуллеренового строения 8 и 10, представляющие собой продукты

циклоприсоединения по С-С связи между пяти- и шестичленными циклами с раскрытием фуллереновой сферы. Согласно данным УФ спектра и тонкослойной хроматографии, соединение азагомо[60]фуллеренового строения 9 является основным в смеси, полученной в результате реакции фуллерена с азидом, в котором $n=6$.

При меньших значениях n ($n = 2, 3, 4$) выделенные индивидуальные моноаддукты являлись уже азиридино[1,2][60]фуллеренами 11-13- продуктами циклоприсоединения по С=С двойной связи между двумя шестичленными циклами. При $n = 1$ образуется смесь двух моноаддуктов 14, фуллереновые фрагменты которых также имели азиридино[1,2][60]фуллереновое строение.

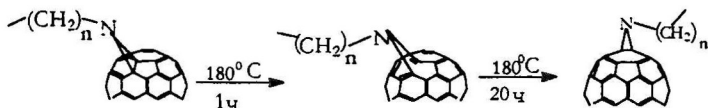
Понижение температуры реакции диаллилизотиоциануратоалкилазидами 4 с C_{60} до 100°C при одновременном увеличении времени нагревания приводит к снижению степени конверсии фуллерена примерно до 50%, что сопровождается уменьшением выхода моноаддуктов. Изучение строения выделенных моноаддуктов комплексом физико-химических методов показало, что при четных значениях n ($n = 4, 6$) образуются триазино[1,2][60]фуллерены 15 и 16. Этот экспериментальный результат оказался неожиданным. Известные в литературе триазино[1,2][60]фуллерены термически устойчивы только до 60°C . По-видимому, устойчивость триазино[1,2][60]фуллеренов 15 и 16 обусловлена как благоприятными стерическими условиями, связанными с удалением объемного изотиоциануратного цикла от триазино[1,2][60]фуллеренового фрагмента, так и наличием в молекулах 15 и 16 стабилизирующих внутримолекулярных коротких контактов между разнополярными группами, что весьма характерно для изотиоциануратов.



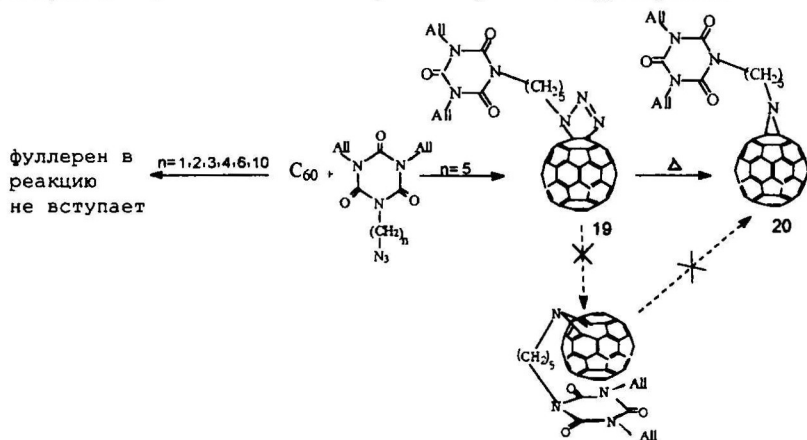
Результаты реакции C_{60} с диаллилизотиоциануратоалкилазидами с нечетным значением n ($n = 3, 5$) оказались весьма интересными и неожиданными. Весь комплекс спектральных характеристик индивидуальных моноаддуктов, выделенных в качестве основных продуктов (выход более 20%), свидетельствовал об образовании ранее только постулируемых в литературе

азиридино[1,6][60]фуллеренов **17** и **18** - продуктов циклоприсоединения с замыканием азиридинового цикла по связи между пяти- и шестичленными циклами без раскрытия фуллереновой сферы.

Нами изучены термические переходы полученных моноаддуктов путем их нагревания в кипящем растворе о-дихлорбензола. В результате установлено, что азиридино[1,6][60]фуллерены **17** и **18** в течении 1 часа переходят в соответствующие азагомо[60]фуллерены. Длительное нагревание (20 часов) азагомо[60]фуллеренов **8** и **10** привело к их изомеризации в соответствующие азиридино[1,2][60]фуллерены. В аналогичных условиях азиридино[1,2][60]фуллерены **11-13** оказались термически стабильными, в то время как смесь изомеров **14** распалась до исходного C_{60} .



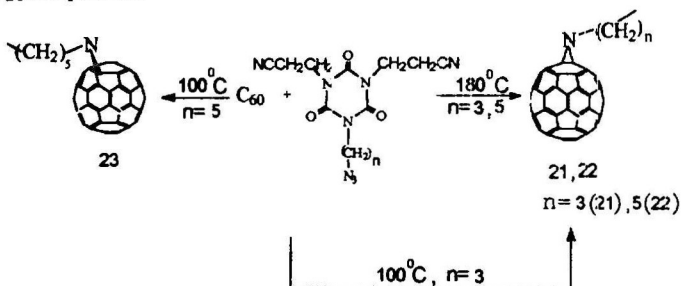
Все аллилзамещенные азиды были изучены в реакции с фуллереном при $50^\circ C$. Но только в случае азида $n = 5$ удалось с хорошим выходом выделить моноаддукт **19**, который, согласно данным ЯМР ^{13}C , 1H , ИК и УФ спектроскопии, являлся соответствующим триазилинофуллереном.



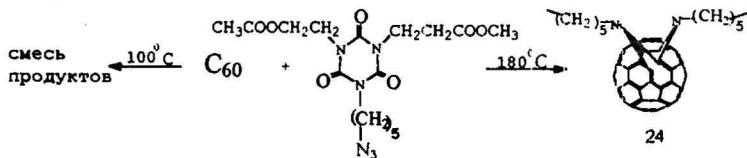
Нами также исследовано его поведение в условиях нагревания в растворе о-ДХБ. Согласно литературным данным и результатам нашей работы, следовало ожидать образования азагомо[60]фуллерена. Но в данном случае был выделен азиридино[1,2][60]фуллерен **20**. Мы не склонны считать, что аддукт **20** является результатом термической изомеризации первоначально образующегося азагомо[60]фуллерена, так как такой переход требовал более жестких условий.

Результаты реакций фуллерена с диаллилизотиоциануратозамещенными азидами показали, что строение моноаддуктов зависит от числа метиленовых групп в исходном азиде и температуры проведения процесса. С целью изучения влияния природы заместителей в изотиоциануратном цикле на строение продуктов реакции, аллильные заместители были заменены на более электроноакцепторные - цианэтильные и карбометоксизтильные.

В результате реакции фуллерена с (2-дицианэтил)замещенными изотиоцианураталкилазидами с числом метиленовых групп равным 3 и 5, проведенной при 180°C, нами были выделены термически устойчивые азиридино[1,2][60]фуллерены 21 и 22. При уменьшении температуры реакции до 100°C в случае азида с $n = 3$, образовывался тот же самый продукт 21, что и при 180°C. В то же время азид с $n = 5$ в реакции с C_{60} образует азагомо[60]фуллерен 23.



Из реакционных смесей, полученных при различных температурных параметрах (100 и 180°C) наряду с фуллереновыми производными были выделены продукты димеризации азидов - соответствующие азасоединения. Введение карбометоксизтильных заместителей в изотиоциануратный гетероцикл привело в реакции этого азида с C_{60} при 180°C к образованию индивидуального бисаддукта 24, имеющего гомо[60]фуллереновое строение. Моноаддукт в данных условиях зафиксирован не был.



Изучение реакций фуллерена с изотиоциануратозамещенными азидами показало, что увеличение температуры процесса, уменьшение числа метиленовых групп в алкильном фрагменте органического азида, а также увеличение электроноакцепторности гетероцикла способствует образованию азиридино[1,2][60]фуллеренов и диаддуктов.

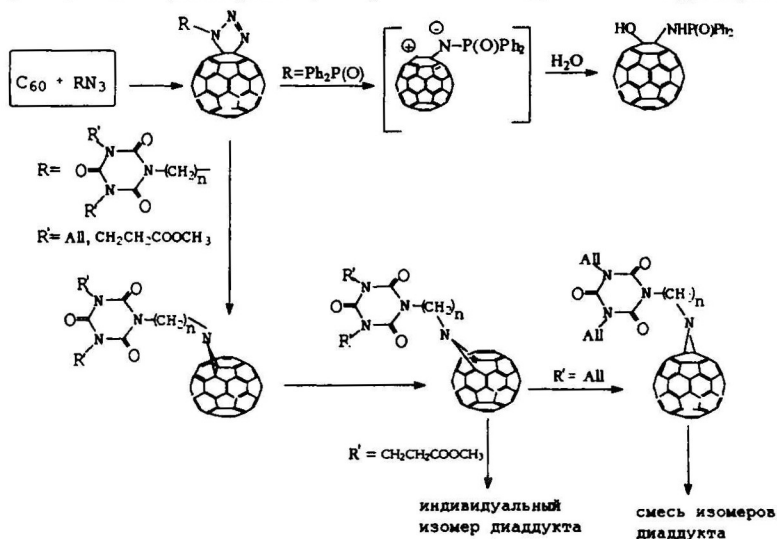
Таким образом, изучение реакций фуллерена с электроноакцепторными фосфор- и изотиоциануратосодержащими азидами в условиях варьирования

температуры, растворителей и строения азидов показывает, что в результате реакций могут образовываться продукты разнообразного строения.

В литературе обсуждается две схемы взаимодействия органических азидов с фуллереном. Общепринято, что реакция азидов с фуллереном протекает по схеме [3+2]циклоприсоединения, если продуктом является азагомо[60]фуллерен.

Если же в качестве основного продукта выделяются азиридины[1,2][60]фуллерены, то, полагают, что реакция проходит через первоначальный распад исходного азидов до нитренов.

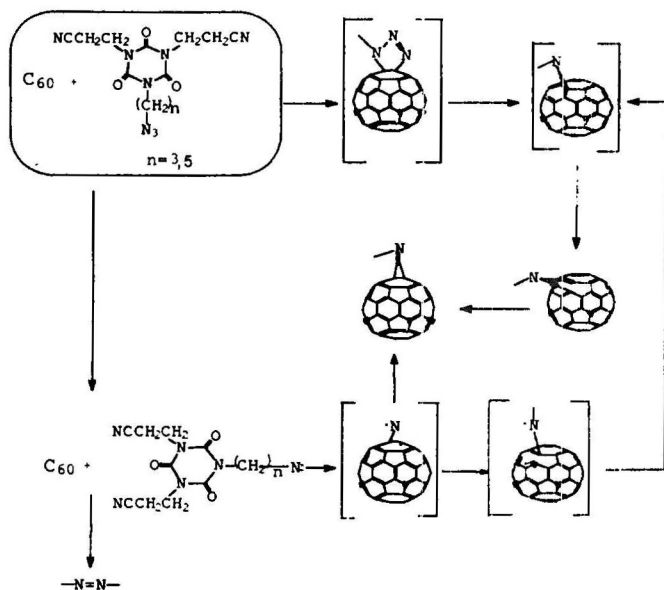
Сопоставляя литературные данные и полученные нами экспериментальные результаты, мы считаем, что взаимодействие фуллерена с фосфорилированными азидами в растворе толуола и о-ДХБ, а также с и диаллил- и дикарбометоксизетилизоциануратозамещенными азидами в растворе о-ДХБ при всех значениях температур осуществляется как [3+2]циклоприсоединение по двойной связи C_{60} с образованием соответствующих триазино[1,2][60]фуллеренов. Их распад может протекать по-разному. В случае фосфорилированного азидов, скорее всего, образуется промежуточный биполярный ион, реагирующий со следовым количеством воды, присутствующей в растворителе, с образованием гидроксифуллерена.



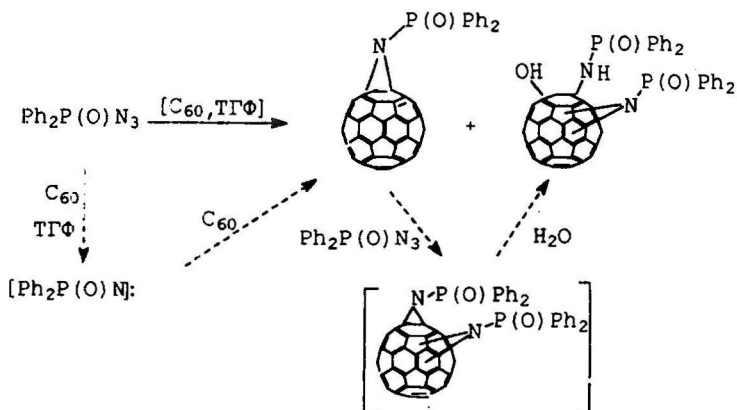
Распад же изоциануратозамещенных триазино[1,2][60]фуллеренов, вероятно, протекает через стадию образования азиридино[1,6]фуллеренов, с последующим термическим переходом последних в азагомо[60]фуллерены и их изомеризацией в азиридино[1,2][60]фуллерены. Эта последовательность превращений нами впервые экспериментально доказана. Причем, данным

переходам способствует приближение электроноакцепторного изоциануратного гетероцикла к фуллереновому фрагменту.

В реакциях фуллерена с дицианоэтилзамещенными изоцианураталкиламидами образование азиридино[1,2]фуллеренов так же можно объяснить схемой [3+2]циклоприсоединения, учитывая увеличение электроноакцепторности изоциануратного цикла. Выделение в результате этой реакции азасоединений не исключает возможность образование азиридино[1,2]фуллеренов через стадию первоначального распада исходных азидов до нитренов. Учитывая возможность поступенчатого присоединения нитрена к фуллерену, предложенной схеме не противоречит факт выделения азагомо[60]фуллерена при 100°C в случае азида с $n = 5$.



Мы полагаем, что образование продуктов 2 и 3 в случае замены толуола и о-ДХБ на ТГФ в реакции азида дифенилфосфиновой кислоты с C_{60} обусловлено сменой схемы взаимодействия. Строение продуктов 2 и 3 позволяет нам предположить возможность образования на первой стадии нитрена, чему способствуют как сам C_{60} , так и ТГФ. Нитрен присоединяется к C_{60} с образованием первоначально моноазиридинофуллерена, а затем соответствующего диаддукта, который претерпевает в ходе процесса частичный гидролиз.



2.3. Строение продуктов циклоприсоединения изоциануратазамещенных азидов к [60]фуллерену

Особенность реакции циклоприсоединения органических азидов к [60]фуллерену состоит в многообразии структур образующихся моноаддуктов. В связи с этим, идентификация продуктов реакции C_{60} с органическими азидами в значительной степени осложнена. Установление структуры, проводилось методами ЯМР ^1H , ^{13}C , УФ и ИК спектроскопии. Состав подтверждается данными элементного анализа. Вывод о строении фуллереновой сферы каждого из моноаддуктов базировался, в первую очередь, на данных ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Молекула C_{60} представляет собой усеченный икосаэдр симметрии I_h , все атомы углерода которого sp^2 гибридизованы. В спектре ЯМР ^{13}C [60]фуллерен характеризуется одним сигналом, наблюдаемым в области с δ 142,5 м.д. (CCl_4). Присоединение одной молекулы диполярфила к C_{60} приводит к нарушению симметрии и, как следствие, к возникновению в спектре ЯМР ^{13}C моноаддукта от 17 до 60 сигналов, относящихся к атомам углерода фуллереновой сферы.

Вместе с тем, количество линий в спектре ЯМР ^{13}C , их положение и относительные интенсивности позволяют установить симметрию молекул и региоселективность циклоприсоединения.

Азагомо[60]фуллереновая структура соединений **8**, **10**, **23** содержит только sp^2 гибридизованные атомы углерода, поэтому в спектрах ЯМР ^{13}C она характеризуется только сигналами в области δ 133-147 м.д. Наличие в данной области каждого спектра по 32 сигнала (28 сигналов интенсивностью 2С и 4

сигнала интенсивностью 1С) свидетельствовало о C_s симметрии молекул азагомо[60]фуллеренов.

Отличительным признаком структур азиридино[1,2][60]фуллеренов 12, 13, триазино[1,2][60]фуллеренов 16, 19 и азиридино[1,6][60]фуллеренов 17, 18 является наличие в спектрах ЯМР ^{13}C соответствующих соединений сигналов атомов углерода фуллереновой сферы двух типов: sp^2 и sp^3 -гибридизованных. В спектре соединений 16, 19 сигналы sp^3 -гибридизованных атомов углерода фуллеренового фрагмента, входящих в конденсированные гетероциклы, регистрировались при δ 82 м.д. интенсивностью 2С. В спектрах же соединений 12, 13 и 17, 18 - по одному сигналу около δ 120 м.д. Мы полагаем, что смещение сигналов sp^3 -гибридизованных атомов углерода фуллеренового фрагмента в более слабые поля в спектрах изоциануратосодержащих соединений типа 12, 13 и 17, 18 обусловлено электроноакцепторным влиянием изоциануратного фрагмента.

Сигналы sp^2 гибридизованных атомов углерода фуллереновых фрагментов соединений 12, 13, 16- 19, 21, 22 в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдались в области δ от 130 до 150 м.д. При этом в спектре триазино[1,2][60]фуллеренов 16, 19 регистрировались 30 сигналов (28 сигналов интенсивностью 2С и два сигнала интенсивностью 1С), что соответствовало C_s симметрии молекул с прохождением плоскости симметрии по 6,6-связи фуллерена. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений 12, 13 и 17, 18 наблюдались по 31 сигналу (27 сигналов - интенсивностью 2С и 4 сигнала - интенсивностью 1С). Такой набор сигналов соответствует как моноаддуктам по 6,6-связи фуллерена (азиридино[1,2][60]фуллеренам 12, 13, 21, 22), так и моноаддуктам по 5,6-связи фуллерена (азиридино[1,6][60]фуллеренам 17, 18) без раскрытия фуллереновой сферы. Окончательный выбор структур был сделан с привлечением методов УФ и ЯМР 1H спектроскопии. УФ спектры соединений 17 и 18 не содержали характеристических для 6,6-аддуктов 12, 13, 21 и 22 полос поглощения около 420-430 нм, при этом спектры соединений 17 и 18 были достаточно схожи со спектрами азагомо[60]фуллеренов 8, 10, 23, отличаясь от последних только положением слабой широкой полосы в области 500-600 нм (λ_{max} 555-556 в спектре соединений 17 и 18 и 546 - в спектрах соединений 8, 10, 23). Однако азагомо[60]фуллереновой структуре продуктов 17 и 18 противоречат данные спектров ЯМР ^{13}C . В ЯМР 1H спектрах соединений 17 и 18, сигналы протонов метиленовой цепи между изоциануратным и фуллереновым фрагментами на 0.2-0.4 м.д. сдвигаются в более слабые поля по сравнению с положением сигналов аналогичных групп в спектрах исходных азидов, тогда как ЯМР 1H спектры триазино[1,2][60]фуллеренов 16, 19 и азиридино[1,2][60]фуллеренов 12, 13, 21, 22 не отличались от спектров исходных азидов. Общепринято, что низкочастотное смещение сигналов протонов метиленовых групп, связанных с атомами азота или углерода фуллереновой сферы, в спектрах моноаддуктов по

5,6-связи фуллерена обусловлено анизотропным влиянием шестичленного цикла.

В ЯМР ^{13}C спектре азиридино[1,2][60]фуллерена **11** в области δ 133-147 м.д. наблюдалось 13 сигналов (2 сигнала интенсивностью 8С, 7 сигналов интенсивностью 4С и 3 сигнала интенсивностью 2С), что свидетельствует о C_{2v} симметрии с прохождением плоскости симметрии перпендикулярно 6,6-связи фуллерена.

Результат реакции C_{60} с азидом при $n=1$ представлял самостоятельный интерес. В УФ спектре соединения **14** наблюдалась характерная для аддуктов по 6,6-связи полоса поглощения около 421 нм. В ЯМР ^{13}C спектре продукта наблюдалось 45 сигналов в области δ от 133 до 147 м.д., три сигнала одинаковой интенсивности в области карбонильных групп с δ 149-147 м.д. и три сигнала с δ 120.18, 83.0 и 58.43 м.д. Сигнал с δ 120.18 м.д. отнесён нами к sp^3 гибридным атомам углерода фуллеренового фрагмента, входящих в азиридиновый гетероцикл, а сигнал с δ 58.43 м.д. - атому углерода метиленовой группы, непосредственно присоединенной к атому азота азиридинового фрагмента. Кроме того, аллильные группы изоциануратного фрагмента характеризовались двумя наборами сигналов. Две группы сигналов протонов аллильных групп регистрировались также и в ЯМР ^1H спектре. При этом в ЯМР ^1H спектре вместо ожидаемого одного синглета протонов метильной группы между изоциануратным и азиридиновым фрагментами наблюдались два синглета с δ 5.85 и 5.93 м.д. Следует также отметить, что сигналы всех протонов в спектре соединения **14** претерпевали существенный низкочастотный сдвиг по сравнению с их положением в спектре исходного азиды.

Вероятно, изменение спектральных характеристик продукта **14** связано с образованием смеси

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что только сочетание нескольких физико-химических методов позволяет идентифицировать фуллереносодержащие структуры. Проведенный анализ характеристических признаков позволил не только сделать отнесение структур к изоциануратозамещенным триазино[1,2][60]фуллеренам, азиридино[1,2][60]фуллеренам и азагомо[60]фуллеренам, но и впервые сформулировать спектральные признаки азиридино[1,6][60]фуллеренов, а именно - присутствие в ЯМР ^{13}C спектре сигналов sp^3 гибридных атомов углерода сфероиды; отсутствие в УФ спектре узких полос поглощения около 420-430 нм, появление широкой полосы в области значений λ 555-556 нм, а также смещение в ЯМР ^1H спектрах сигналов протонов метиленовых групп, непосредственно связанных с атомом азота азиридинофуллерена, в область более слабых полей по сравнению с положением этих сигналов в спектрах исходных диполарофилов. Кроме того, показано, что электроноакцепторный изоциануратный гетероцикл влияет на спектральные характеристики фуллеренового фрагмента, изменяя положение сигналов sp^3 гибридных

атомов углерода в азиридино[1,2][60]фуллеренах и азиридино[1,6][60]фуллеренах.

2.4. Электрохимические свойства изоциануратозамещенных производных [60]фуллерена

С целью изучения влияния изоциануратного фрагмента, содержащего три сильнополяризованные карбонильные группы, на изменение электроноакцепторных свойств фуллереновой сферы, методом циклической вольтамперометрии, изучено электрохимическое восстановление ряда полученных нами соединений. Восстановление всех изученных соединений проходило обратимо и постадийно с переносом на фуллереновый фрагмент по одному электрону на каждой стадии. По сравнению с C_{60} восстановление азагомо[60]фуллеренов 9 и 10, азиридино[1,2][60]фуллеренов 12, 13 и азиридино[1,6][60]фуллеренов 15, 16 проходило либо при соизмеримых, либо при более отрицательных значениях потенциалов.

Таблица. 1. Потенциалы пиков восстановления ($E_{p,red}$ (V)) C_{60} и соединений 8, 10, 12, 13, 17, 18, 21-23.

	$E^1_{p,red}$	$E^2_{p,red}$	$E^3_{p,red}$		$E^1_{p,red}$	$E^2_{p,red}$	$E^3_{p,red}$
C_{60}^*	-0.90	-1.25	-1.77	C_{60}^{**}	-0.93	1.34	-1.79
8	-0.82	-1.14	-1.68	12	-0.95	-1.38	
10	-0.94	-1.36		13	-0.92	-1.31	-1.78
23	-0.95	-1.35		17	-0.97	-1.40	-1.86
				18	-0.96	-1.42	-1.90
				21	-0.94	-1.35	-1.83
				22	-0.95	-1.37	-1.80

* - фоновый электролит 0.1M BuNBF₄, ** - фоновый электролит 0.1M Et₄NBClO₄

Восстановление же азагомо[60]фуллерена 8 проходило при менее отрицательных значениях потенциала, чем восстановление C_{60} .

Основным фактором, определяющим положение редокс-потенциалов соединения 8, по-видимому, является пространственное внутримолекулярное взаимодействие между фуллереновым фрагментом и сильнополярными карбонильными группами изоциануратного гетероцикла, приводящее к уменьшению электронной плотности на фуллерене. Такому взаимодействию способствуют как фуллероидная структура соединения, так и достаточная гибкость пентаметиленовой цепи, позволяющая изоциануратному и фуллереновому фрагментам сблизиться на расстояние, которое достаточно для внутримолекулярного взаимодействия. Это предположение подтверждается

данными УФ спектра соединения 8, в котором наблюдается слабая полоса переноса заряда с λ_{max} 945 нм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Впервые проведена реакция C_{60} с азидом дифенилфосфиновой кислоты и установлено строение образующихся продуктов. Показано, что строение продуктов этой реакции зависит от природы растворителя, температуры процесса и наличия в реакционной смеси протонодонорных реагентов. Варьирование этих факторов позволяет целенаправленно получать как ожидаемый в данном типе реакций N-(дифенилфосфорил)азиридино[1,2][60]фуллерен, так и ранее ненаблюдаемые - 1-гидрокси-2[N-(дифенилфосфорил)[60]фуллерен и продукт частичного гидролиза бисаддукта фосфорилированного азида и фуллерена.
2. Показано, что строение моноаддуктов реакции [60]фуллерена с азидами 1,3-дизамещенной алкилизоциануровой кислоты зависит от природы заместителей в 1,3-положении изоциануратного цикла, числа метиленовых групп в алкильном фрагменте молекулы азида, а также от температуры проведения процесса. Установлено, что в зависимости от вышеуказанных факторов в результате этих реакций образуются следующие продукты: триазино[1,2][60]фуллерены, азагомо[60]фуллерены, азиридино[1,2][60]-фуллерены и азиридино[1,6][60]фуллерены.
3. Впервые синтезированы циклические моноаддукты C_{60} по закрытой связи между пяти и шестичленными циклами сферы азиридино[1,6][60]фуллерены. Найдено экспериментальное доказательство образования азагомо[60]фуллеренов через стадию образования азиридино[1,6][60]фуллеренов.
4. Впервые установлена термическая изомеризация азагомо[60]фуллерена в азиридино[1,2][60]фуллерен.
5. Впервые показано, что термический распад индивидуального триазино[1,2][60]фуллерена может приводить сразу к образованию азиридино[1,2][60]фуллерена, минуя стадии образования азиридино[1,6][60]фуллеренов и азагомо[60]фуллеренов.
6. Синтезирован первый представитель производных фуллерена с открытой 5,6-связью - индивидуальный 1,3-диаллил-5-[5'-(азагомофуллерено)пентил]-1,3,5-триазин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)трион, электрохимическое восстановление которого проходило легче, чем восстановление C_{60} . На примере данной молекулы впервые реализован способ увеличения сродства к электрону фуллереновой сферы за счет внутримолекулярное взаимодействие между разнополярными фрагментами молекулы.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Oleg G. Sinyashin, Irina P. Romanova, Gulshat G. Yusupova, Valery I. Kovalenko, Yuri Y. Efremov, Irina I. Vandyukova, Yuri V. Badeev, Nail M. Azancheev. Synthesis and structure of the heterocyclic phosphorus containing derivatives of [60]fullerene. *Phosphorus, sulfur and silicon*, 1999, vol. 147, pp. 383-383.
2. И.П.Романова, О.Г.Синяшин, Г.Г.Юсупова, В.И.Коваленко, Ю.Я.Ефремов, Ю.В.Бадеев, И.И.Вандюкова, И.А.Аракелян. Присоединение азида дифенилфосфиновой кислоты к [60]фуллерену. *Изв. АН. Сер.хим.*, 1999. N 11. С. 2168-2171.
3. O. G. Sinyashin, I. P. Romanova, G. G. Yusupova, A. A. Nafikova, N. M. Azancheev, V. V. Yanilkin, V. I. Kovalenko, and Y. G. Budnikova. Synthesis and electrochemical properties of N-isocyanurate derivative of azahomo[60]fullerene. *Mendeleev.Comm.*, 2000, N 2, 61-62.
4. O. G. Sinyashin, I. P. Romanova, G. G. Yusupova, V. I. Kovalenko, V. V. Yanilkin, and N. M. Azancheev. Synthesis and electrochemical properties of N-isocyanurate-substituted asiridino[1,6][60]fullerene, an unusual product of cycloaddition to the 5,6- junction of fullerene. *Mendeleev.Comm.*, 2000, N 3, 96-98.
5. Г. Г. Юсупова, И. П. Романова, А. А. Нафикова, Н. М. Азанчеев, В. И. Коваленко, И. А. Аракелян, О. Г. Синяшин. ЯМР спектральные особенности моноаддуктов [60]фуллерепа с N- изоциануратозамещенными азидами. Сб. «Новости ЯМР в письмах», под ред. Аганова А.В., 2000, № 1-2, с. 945.
6. О.Г.Синяшин, И.П.Романова, Г.Г.Юсупова, В.И.Коваленко, Ю.Я.Ефремов, Ю.В.Бадеев, Н.М.Азанчеев. Функционализация [60]фуллерепа фосфорсодержащими диполарофильными реагентами. Тезисы докладов. Симпозиум по химии и применению фосфор-, сера и кремнийорганических соединений. 1998 г. Санкт-Петербург, с. 6.
7. O.G.Sinyashin, I.P.Romanova, G.G.Yusupova, V.I.Kovalenko, Yu.V. Badeev, Synthesis and structure of the heterocyclic derivatives of [60]fullerene containing phosphorus atom. Lecture abstracts. The Fifth International Conference on Heteroatom Chemistry. 1998. Ontario, Canada. P. M-A-11.30.
8. O.G.Sinyashin, I.P.Romanova, G.G.Yusupova, V.I.Kovalenko, Y.Y.Efremov, I.I.Vandyukova, Y.V.Badeev, N.M.Azancheev. Synthesis and structure of the heterocyclic phosphorus containing derivatives of [60]fullerene./ Abstract of posters. XIV International Conference on Phosphorus Chemistry. Cincinnati, Ohio USA, 1998. p. 242.
9. Г.Г.Юсупова, И.П.Романова, Ю.Г.Будникова, О.Г.Синяшин. Синтез и электрохимические свойства изоциануратосодержащих азафуллеренов.

Сборник тезисов Молодежной научной школы по органической химии. Екатеринбург, 1999, С.77.

10. O.G. Sinyashin, I.P. Romanova, K.M. Salikhov, V.S. Reznik, G.G. Yusupova, A.A. Nafikova, V.V. Yanilkin, V.E. Kataev, L.V. Ermolaeva, V.I. Kovalenko, V.S. Lobkov, N.M. Azancheev, S.G. Fattakhov, Yu.V. Badeev. Isocyanurate containing derivatives of [60]fullerene - synthesis, structure and electrochemical properties. Abstract of posters. The 4th Biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and atomic clusters". St. Petersburg, 1999. P.246.
11. Юсупова Г.Г., Романова И.П., Нафикова А.А., Азанчеев Н.М., Коваленко В.И., Аракелян И.А., Синяшин О.Г. ЯМР спектральные особенности моноаддуктов [60]фуллере́на с N- изоциануратозамещенными азидами. Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях». Казань, 2000, с.85.

Госупова

Издательство «Экоцентр»
Без объявл. – 2000
Лицензия № 0307 от 8.06.2000

Бумага офсет № 1. Формат 60*84 1/16. Печать RISO.

Объем 1,25 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 16.

Отпечатано с готового оригинал-макета
на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»,
г. Казань, ул. К. Маркса, 70.